

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 8 月 2 日 (02.08.2001)

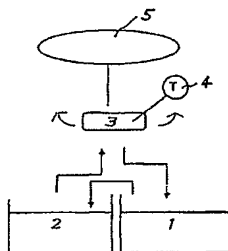
PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/54837 A1

- (51) 国際特許分類: B09B 3/00, B01J 3/00, C10L 1/00 Shiro) [JP/JP]; 〒520-0103 滋賀県大津市木の岡町33-14 Shiga (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/00456
- (22) 国際出願日: 2001 年 1 月 24 日 (24.01.2001) (74) 代理人: 弁理士 宮本晴視(MIYAMOTO, Harumi); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門一丁目19番14号 邦楽ビル7階 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CA, US.
- (30) 優先権データ: 特願2000-15157 2000 年 1 月 25 日 (25.01.2000) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学技術振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県川口市本町四丁目1番8号 Saitama (JP). 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 坂 志朗 (SAKA, 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COMPOSITION PRODUCED BY SUPERCRITICAL SOLVENT TREATMENT OF BIOMASS AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: バイオマスの超臨界溶媒処理による組成物及びその製造方法



(57) Abstract: A method for producing a composition derived from one or more types of biomass selected from the group consisting of a lignocellulose type biomass, a cellulose type biomass and a biomass of nitrogen-containing polysaccharide type or protein type, characterised in that the one or more types of biomass are treated in one or more of organic solvents in the supercritical state or in the subcritical state. The organic solvent is preferably an alcohol solvent, more preferably methanol; and a composition obtained by the method.

WO 01/54837 A1

[続葉有]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-205070

(P2001-205070A)

(43) 公開日 平成13年7月31日 (2001.7.31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
B 0 1 J 3/00		B 0 1 J 3/00	A 4 D 0 0 4
B 0 9 B 5/00		B 0 9 B 5/00	Z

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-15157(P2000-15157)

(22) 出願日 平成12年1月25日 (2000.1.25)

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 坂 志朗

滋賀県大津市木の岡町33の14

(74) 代理人 100110168

弁理士 宮本 晴規

Fターム(参考) 4D004 AA01 BA06 CA12 CA22 CA32

CA34 CA39 CC04 CC09 CC12

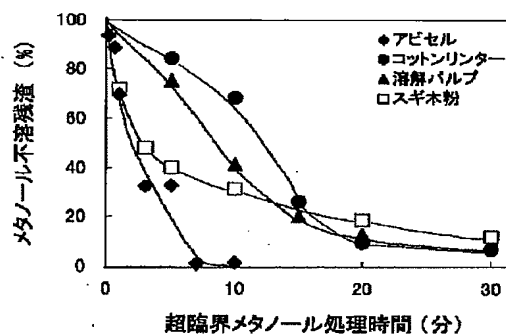
DA01 DA06 DA07

(54) 【発明の名称】 バイオマスの超臨界溶媒処理による組成物及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 リグノセルロース系バイオマス、セルロース系バイオマス、含窒素多糖類及びたんぱく質系バイオマス資源から、低分子量の有用物質を、物資の利用など（最終製品または化成品製造原料などとしての利用）を考慮しつつ、効率良く変換して得る技術を提供すること

【構成】 リグノセルロース系バイオマス、セルロース系バイオマス、含窒素多糖類及びたんぱく質系バイオマスからなる群から選択される1種または2種以上を、超臨界状態または亜臨界状態の1種または2種以上の有機溶媒、好ましくはアルコール溶剤、更に好ましくは、メタノール中で処理することを特徴とする前記バイオマス由来の組成物を得る方法および該方法によって得られる組成物。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リグノセルロース系バイオマス、セルロース系バイオマス、含窒素多糖類及びたんぱく質系バイオマスからなる群から選択される1種または2種以上を、超臨界状態または亜臨界状態の有機溶媒一種または二種以上中で処理することを特徴とする前記バイオマス由来の組成物を得る方法。

【請求項2】 有機溶媒としてアルコールを用いることを特徴とする請求項1に記載のバイオマス由来の組成物の製造方法。

【請求項3】 超臨界アルコール処理後の製品をアルコール可溶部と不溶部に分離し、アルコール可溶部からアルコールを留去することを特徴とする請求項2に記載のバイオマス由来の組成物の製造方法。

【請求項4】 超臨界状態または亜臨界状態の有機溶媒に有効量の一種または二種以上の酸触媒を添加することを特徴とする請求項1、2または3に記載のバイオマス由来の組成物の製造方法。

【請求項5】 リグノセルロース系バイオマス、セルロース系バイオマス、含窒素多糖類及びたんぱく質系バイオマスからなる群から選択される1種または2種以上を超臨界状態または亜臨界状態の有機溶媒中で処理して得られる前記有機溶媒およびバイオマス由来の化合物を含む組成物。

【請求項6】 有機溶媒が R^1OH で表されるアルコール(R^1 は、炭素数が1-24の脂肪族基である)であることを特徴とする請求項5に記載の前記有機溶媒およびバイオマス由来の化合物を含む組成物。

【請求項7】 有機溶媒がメタノールであることを特徴とする請求項6に記載の前記有機溶媒およびバイオマス由来の化合物を含む組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リグノセルロース系バイオマス、セルロース系バイオマス、含窒素多糖類及びたんぱく質系バイオマス資源(前記バイオマスの未利用及び廃物資源を含む)を、有機溶媒中で、該溶媒の臨界条件または亜臨界条件において処理して前記バイオマス由来の化学物質を含む組成物を得る方法、該バイオマス由来の有用化学物質などを回収する方法及び前記処理により得られる前記バイオマス由来の組成物に関する。詳細には超臨界状態もしくは亜臨界状態の有機溶媒が、従来超臨界溶媒を形成する物として用いられていた水に比べて、比較的低い温度および圧力において超臨界状態を達成でき、常温、常圧にもどした場合、良好な成品に対する溶解性を持ち、かつ良好なイオンの反応領域を形成することを利用して、超臨界水では実現できなかった加溶媒分解(部分的な熱分解も進行することもある)を実現し、容易かつ効果的(溶媒不溶生成物の少ない)に、低分子量のバイオマス由来の組成物に効率良く

変換する方法とその方法により得られる組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】齊藤正三郎監修「超臨界流体の科学と技術」第280-286頁、1996年2月28日発行には、超臨界水中での加水分解、熱分解、酸化反応などの反応促進効果について解説され、具体的技術として、セルロース分解反応、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンの分解反応などについて言及している。また、「エネルギーレビュー」1998年6月、28-29頁〔(株)エネルギーレビューセンター発行〕には、未利用バイオマス廃棄物、すなわち、サトウキビの搾りかす(バガス)などの農業廃棄物、おが屑や間伐材などの林産廃棄物、OA紙や新聞紙などの産業廃棄物、さらには有機系水産廃棄物などを、超臨界水中で処理して、化成製品を得ること、また、グルコースからエタノールを経て、これを脱水することにより、化石原料から得られているエチレンができること、超臨界状態では、解離した水の密度が増大し、水素イオンとしての働きが強くなる、つまり酸触媒として働くことになる、などが説明されている。

【0003】特開平11-292799号公報には、植物体を超臨界水または亜臨界水で処理することにより、植物体に含まれる芳香族化合物および/または植物体中の成分から分解して生じた芳香族化合物を植物体外に遊離させ、遊離した芳香族化合物を単離することにより、芳香族化合物またはその重合体を製造する技術が報告されている。また、特開平9-268166号公報には、超臨界水の特殊な物性に着目し、これを利用して蛋白質からアミノ酸やペプチドを製造する方法が報告されているが、水の超臨界状態への移行を妨げない範囲での各種有機溶媒(メチルアルコール、エチルアルコール、アセトン等)の添加も有効であることが記載されている。ただその有効性の技術的意味には言及していない。

【0004】Jasco Report「超臨界最新技術特集第3号」日本分光、28-31(1999.5.28)、超臨界流体のポスト石油化学への応用、一超臨界メタノールによる植物油のバイオディーゼル燃料への変換において、超臨界メタノールを反応媒体として用いることで、植物油の主成分であるトリグセライドをエステル交換反応によりメチルエステル化物に変換し、ディーゼルエンジン燃料に変換する技術が報告されている。このような報告は、「日本木材学会」バイオマス変換研究会(1999年10月6日)においても報告されている。

【0005】前記従来技術は、水を溶媒とするために、超臨界条件は高い温度(374℃以上)においてのみ可能であり、該温度条件は原料の過度の熱分解を進行させるだけでなく、溶媒が水であるため超臨界水に溶解していた原料中のリグニン由来成分などの疎水性成分がオイル物質として常温、常圧での水から分離するなど、工程上

の不都合がある。また、超臨界メタノールを溶媒として用いたものには、廃食用油を含む植物油（トリグリセライド）のエステル交換反応によるメチルエステル化物への変換反応の研究であるが、この研究は、バイオマスの主構成成分がセルロース、ヘミセルロース及びリグニン類などである原料を超臨界メタノールを用いて化学変換する反応とは異なるものを対象としており、このような反応に対する超臨界メタノールの溶媒としての有用性を説明するものではないことは明らかである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、こうした状況のもとになされたものであって、その目的は、従来技術における前記不都合を発生させることなく、未利用及び廃バイオマスを含むセルロース系、リグノセルロース系バイオマス、含窒素多糖類及びたんばく質系バイオマス資源から、低分子量の有用物質を、物資の利用など（最終製品または化成品製造原料などとしての利用）を考慮しつつ、効率良く変換して得る技術を提供することにある。さらに、本発明は、前記バイオマス資源をメタノールなどのアルコール又は他の有機溶媒と超臨界状態または亜臨界状態で加溶媒分解することにより得られる有用物質を含む組成物、特に、有機溶媒に溶解したバイオマス由来の成分を含む液体燃料としてそのまま利用できる組成物を提供することにある。また、得られる有機溶媒に溶解したバイオマス由来の成分は、該溶媒を留去した後、他の溶媒に溶解して新しい組成物として、燃料などの用途に用いることもできる。または、該溶媒を留去した化成品を種々の用途に利用できる。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の第1は、リグノセルロース系バイオマス、セルロース系バイオマス、含窒素多糖類及びたんばく質系バイオマス資源から、なる群から選択される1種または2種以上を、超臨界状態または亜臨界状態の有機溶媒中で処理することを特徴とする前記バイオマス由来の組成物を得る方法である。好ましくは、有機溶媒としてアルコールを用いることを特徴とする前記のバイオマス由来の組成物の製造方法であり、また超臨界アルコール処理後の製品をアルコール可溶部と不溶部に分離し、アルコール可溶部からアルコールを留去することを特徴とする前記バイオマス由来の組成物の製造方法である。更に好ましくは、超臨界状態または亜臨界状態の有機溶媒に有効量の酸から選択される触媒を添加（2%以下）することを特徴とする前記バイオマス由来の組成物の製造方法である。

【0008】本発明の第2は、リグノセルロース系バイ

オマス、セルロース系バイオマス、含窒素多糖類及びたんばく質系バイオマス資源から、なる群から選択される1種または2種以上を超臨界状態または亜臨界状態の有機溶媒中で処理して得られる前記有機溶媒およびバイオマス由来の化合物を含む組成物である。好ましくは、有機溶媒が R^1OH で表されるアルコール（ R^1 は、炭素数が1-24の脂肪族基である）であることを特徴とする前記有機溶媒およびバイオマス由来の化合物を含む組成物であり、更に好ましくは、有機溶媒がメタノールであることを特徴とする前記有機溶媒およびバイオマス由来の化合物を含む組成物である。

【0009】

【発明の実施の態様】本発明をより詳細に説明する。

A. 本発明において対象とするバイオマス資源には、リグニンを含むリグノセルロース系資源のみならず、セルロース及びヘミセルロースからなるセルロース系資源、含窒素多糖類及びたんばく質系バイオマス資源が含まれる。すなわち、木材などのリグノセルロース類を中心とする林産物、トウモロコシなどの農産物、海藻などの水産植物など地球上の総てのセルロース系資源及びその他のリグノセルロース系資源、えび殻やかに殻の成分であるキチン、キトサンなどの含窒素多糖類系資源及び獣膠、カゼイン血液アルブミンなどの動物質たんばく質、及び大豆たんばくなどの植物性たんばく質などのタンパク質系資源が含まれる。このような中には、有効利用されずに廃棄されている間伐材、廃材等の林産廃棄物、もみ殻やトウモロコシの茎葉などの農産廃棄物、未利用の海藻などの水産廃棄物など各種バイオマス資源、えび殻やかに殻の成分であるキチン、キトサンなどの含窒素多糖類、獣膠、カゼイン血液アルブミンなどの動物質たんばく質、及び大豆たんばくなどの植物性たんばく質、さらには、都市ゴミなどの廃資源などがある。

B. 超臨界有機溶媒として有用なアルコールとは、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、イソブチルアルコール、2-ブタノール、tert-ブタノール、アリルアルコールなどの一価アルコール類を意味し、式 R^1OH で表される。但し、 R^1 は1-24個の炭素原子を含有する脂肪族基からなるものである。これらの溶媒は、単独または2種以上の混合物として用いられる。これらのアルコール類の臨界温度（ T_c ）および臨界圧（ P_c ）の一例を表1に示す。

【0010】

【表1】

アルコール名	化学式	分子量	沸点	T _c (℃)	P _c (MPa)
メタノール	CH ₃ OH	32.04	64.6	238.4	8.09
エタノール	C ₂ H ₅ OH	46.07	78.3	243.0	6.38
1-プロパノール	C ₃ H ₇ OH	60.10	97.2	263.5	5.17
2-プロパノール	C ₃ H ₇ OH	60.10	62.2	235.1	4.76
1-ブタノール	C ₄ H ₉ OH	74.12	117.7	289.7	4.42
イソブチルアルコール	C ₄ H ₉ OH	74.12	107.8	274.5	4.30
2-ブタノール	C ₄ H ₉ OH	74.12	99.5	262.8	4.19
t-ブチルアルコール	C ₄ H ₉ OH	74.12	82.4	233.0	3.97
アリルアルコール	C ₃ H ₅ OH	58.08	96.8	271.8	5.71

【0011】C. 超臨界状態とは、反応系内の温度が臨界温度(T_c)以上で且つ圧力が臨界圧力(P_c)以上の状態をいう。亜臨界とは、反応系内の温度がアルコールの沸点以上で、且つ概ね150℃以上であり、且つ圧力が反応温度におけるアルコールの蒸気圧以上で、且つ概ね2.0MPa以上の状態をいう。従って、本発明を実施するに当たり、超臨界状態または亜臨界状態のアルコールを形成するには、少なくとも温度150-600℃、圧力2.0-200MPaの範囲で温度および圧力を適切に調整すればよい。600℃を越える温度では、バイオマス資源、アルコールの熱分解が著しく、有用物質の収率が低下する。又反応圧力が200MPaを越えても有用物質の収率や反応時間の改善は見られない。より好ましくは、温度220-400℃、圧力3-100MPaの範囲である。反応時間は反応条件に応じて1秒から2時間の範囲から選ばれる。更に好ましくは1-30分の範囲である。超臨界有機溶媒中、特にアルコール中で起こる反応は、実質的には加溶媒反応であるが、部分的には熱分解反応もおこる。従って、本発明において超臨界溶媒中での処理とは実質的には加溶媒反応を意味する。

【0012】D. 本発明では、必要に応じて超臨界または亜臨界状態のアルコールに、超臨界水におけると同様に、酸、例えば塩酸、硫酸、リン酸などの無機酸、から選ばれる触媒を有効成分として2%以下の濃度となる範囲で添加することも有効である。添加が2%を越えると煩雑な後処理が必要となることから好ましくない。より好ましい触媒濃度は0.05%以下である。即ち、本発明によれば、触媒濃度が0.05%以下でも、触媒効果を十分に発揮できる。

【0013】E. 本発明の製造方法を実施する装置の形式は特に規定しないが、たとえばバッチ式反応器や連続式槽型反応器、ピストンフロー型流通式反応器、塔型流

通式反応器など、超臨界水を用いた反応に使用されていたものと同様のものを用いることができる。アルコール可溶部と不溶部の分離および反応装置の取り扱い性は、水を超臨界溶媒とする場合に比べて、オイル状の物質もアルコールに可溶化するため扱いやすいことが分かった。

F. 反応には、加熱浴としてすず浴(約350℃浴)を用いて、圧力43MPa、温度240-340℃の範囲の超臨界状態が実現可能である。また、加熱浴として塩浴〔亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム(1:1)〕などを用いることもできる。

【0014】本発明の製造方法で得られるバイオマス由来の組成物、特にリグノセルロースやセルロース系資源からの組成物は、有機溶媒から有用成分を分離したものをエネルギー源とすることも、また、有機溶媒を含んだままでバイオマスエネルギーとして用いることもできる。また、軽油、灯油、A重油などと混合して燃料にして用いることもできる。また、前記組成物から、たとえば、セルロース及びヘミセルロースの由来の成分としてセロトリオース、セロビオース、グルコース、キシロース、マンノース、フルクトースなど糖類及びそのメチル化誘導体、レボグルコサン、ヒドロキシメチルフルフラール、フルフラール及びそれらのメチル化誘導体などを有用成分として回収することができる。また、リグニン由来成分としてコニフェリルアルコール、シナビルアルコール、p-クマリルアルコールやそれらの誘導体やメチル化誘導体などを回収することができる。たんばく質は、アミノ酸とアミノ基がアミド結合した高分子化合物であるが、これを超臨界水で処理すると加水分解によりα-アミノ酸に分解されるが、超臨界メタノールで処理すると、加溶媒分解によりα-アミノ酸メチルがえられる。含窒素多糖類からは、前記セルロース系及びタンパク質系の加溶媒分解と同様の反応を受けた製品が得られ

る。

【0015】本発明においては、超臨界溶媒が原料バイオマス由来の有効化学製品に対しての溶解性が高く、かつ、超臨界にするための温度条件がマイルドであるために、実質的に加溶媒分解反応が進行し、熱分解反応の進行が小さいので、熱分解反応による揮発性の生成物の生成が少ない。また、超臨界溶媒反応に有機溶媒を使用したことにより高沸点の原料バイオマス由来の有効化学製品が大量に、かつ取り扱いが容易な溶液の形で得られるという、顕著な効果がもたらされる。更に、有機溶媒可溶部を少なくとも一部蒸留により分離回収できるなど、超臨界処理により得られる組成物が利用性の高い状態で得られることができるという優れた作用・効果がもたらされる。これに対して、従来の水を超臨界反応の溶媒とする場合には、超臨界の温度条件が高温であるために加水分解反応に加えて、熱分解反応がかなり進行して、フルフラールなど沸点が低い揮発性の低分子化合物の生成が多くなる。従って、溶媒である水を留去して、有用化学製品を得ようとしても、前記留去の際に、除去されるような生成物が多く、比較的高沸点の原料バイオマス由来の有効化学製品を得るのに困難がある。この点からも、本発明において、前記バイオマスの超臨界溶媒中での処理において、溶媒として有機溶媒、特にメタノールなどのアルコールを用いることにより、前記従来の超臨界溶媒中での反応処理からは予測できない、顕著な効果がもたらされるものである。

【0016】本発明の超臨界有機溶媒中での処理により得られるバイオマス由来の組成物は、前記したとおりであるが、超臨界状態または亜臨界状態の有機溶媒、特にアルコールによる作用・効果は、次のように考えることができる。超臨界状態または亜臨界状態のアルコールは、温度および圧力を制御することによって、誘電率およびイオン積を容易且つ大幅に変化させることができる。アルコールの誘電率は、メタノールで33.1(25℃)、エタノールで23.8(25℃)であり、それらは水素結合により4分子の会合体となっている。しかし、超臨界状態では水素結合が解裂し、疎水性となって誘電率が低下し、非極性物質を容易に溶解する。また、アルコールのイオン積の各圧力における温度依存性から、圧力が高いほど高温領域までイオン積の高い状態を保ち、かなりの高温下においても、良好なイオンの反応(アルコリス反応)の為の領域を形成するものと考えられる。即ち、超臨界状態または亜臨界状態のアルコールのイオン積や誘電率は温度や圧力の制御によって幅広い範囲で調整できるので、この様な状態のアルコールを加溶媒分解の溶媒として用いることによって、バイオマスを構成するセルロース、ヘミセルロース及びリグニンを有用な化合物に効率よく変換する最適な環境が提供されたものと考えられ、水を溶媒とする場合に比べて、原料バイオマス由来の有効化学製品が効率良く、かつ容易

に得られることが理解できる。

【0017】

【実施例】実施例1

以下本発明を実施例によって更に詳細に説明する。これは本発明の有用性を更に明確にすることを意図するものであって、本発明を限定するものではない。図1は、本発明を実施するための装置を示す概略説明図である。この装置はバッチタイプのものであり、1はスズ浴槽(加熱用)、2は水浴槽(急冷用)、3は反応管、4は温度モニター、5は圧力計をそれぞれ示す。4及び5により反応管内の温度と圧力をリアルタイムにモニターでき、3の反応管は振り子運動により振とうすることができ、図1に示した装置を用いて本発明を実施し、本発明の効果を確認した。バイオマス資源としてスギ木粉(およそ80メッシュに粉碎したもの)を用いた。該木粉20gを670mL容反応管3に仕込み、これに常温のメタノールを加えて670mLとし、あらかじめ350℃に昇温したスズ浴槽1に浸漬して、急速に昇温、昇圧し、メタノールの超臨界状態(240-340℃、43MPa)で5分保持し、反応管3を水浴槽2にすばやく移動させて、反応を停止した。その後、それらをビーカーに採り、メタノール可溶部とメタノール不可溶部を分離した。不可溶部が30%で、ほとんどメタノールに可溶化していた。メタノール可溶部を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)分析した(カラム:STR OD S-II、溶離剤(eluent) $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}=20/80 \rightarrow 100/0$ 、検出器:SPD(254nm))。図2は、得られた組成物の前記分析結果である。(a)は得られた組成物からメタノールを蒸留により除去後、同量の純粋なメタノールを加えたものの分析結果であり、(b)は得られた組成物そのままのものの分析結果である。このことから、バイオマス由来のメタノール可溶部化学製品はメタノールより高沸点のものであることが理解される。また、蒸留時に蒸散するもの[(a)と(b)のクロマトグラムとを対比して、検出ピークが消失した成分]はフルフラールのみで、その他のバイオマス分解物は、固形物として回収されていることが理解される。このことから、得られるバイオマス由来の成分はメタノールに可溶化しおり、かつ、単に溶媒を留去するだけで有用物を回収できることを示している。

【0018】比較例

溶媒として水を用い、超臨界状態(450℃、200MPa)で5秒保持して、実施例1を繰り返した。木粉残渣はほとんど認められなかったが、常温の水に不溶なオイル状物が25%得られ、水可溶物と分離しての回収が困難であった。得られた分解物の化学製品を調べるために、比較例1の水可溶物から水を留去し、固形物を得たあと留去した同量の水を加えて、再度溶解したものと留去前のものをHPLC分析($\lambda=254\text{nm}$ 、カラム:ULT RON PS-80P、キャリアーソルベント: H_2O)

したところ図3のようなHPLCクロマトグラムを得た。水留去前(b)と水留去後同量の純粋な水を入れたもの(a)とを比較すると溶媒留去の際に、生成したほとんどの成分が蒸散し、水可溶部から、バイオマス原料由来の有用化合物を回収することが困難であった。前記実施例1と対比すると、反応溶媒としてメタノールの方が圧倒的に有利であることが理解される。なお、水不溶分中(オイル状物も含む)にはバイオマス原料由来の有用化合物が含まれていることは推測できるが、有用物の回収には反応溶媒外の溶媒の使用と、分離操作が必要である。

【0019】上記実施例1および比較例1で得られた組成物の有用性の評価。

実施例1で得られたメタノール可溶部をアルコールランプに入れ点火したところ、メタノールのみの場合と同様、良好な燃焼状態を示し、全て燃えつき、燃料として有用であることが確認された。これに対して、比較例1で得られた水可溶部とオイル状物の混合をメタノールを加えて溶媒和させアルコールランプに入れ点火したが良好な燃焼は認められなかった。このことから、実施例で得られるものと、比較例で得られるものとは製品的に大きな違いがあることが理解できる。

【0020】実施例1で得られた組成物からの化学製品の分離。

実施例1で得られたメタノール可溶部を薄層クロマトグラフィー(TLC)により成分分離した。セルロース及びヘミセルロース由来の成分として糖のメチル化誘導体やリグニン由来のコニフェリルアルコール、p-クマリルアルコールやそれらの誘導体のメチル化物が回収できた。

比較例1で得られた組成物からの化学製品の分離。

比較例1で得られた水可溶部とオイル状物質から有用ケミカルの回収は可能であるが、取り扱いが煩雑で容易に回収することはできなかった。

【0021】実施例2

ここでは、バイオマス原料による反応性を調べた。実施例1で用いたバイオマス原料であるスギ木粉(おおよそ80メッシュに粉碎したもの)に替えて、アビセル(Avicel)、コットンリントおよび溶解パルプを用いて、実施例1と同様の条件で超臨界メタノール中で処理をし

た。結果を図4に示す。バイオマスの特性(結晶性等)、原料の形態、例えば、前処理によって反応性が異なることが理解できる。スギ木粉は、もっと微細に粉碎することにより反応性が向上することが、原料形態により反応性に大きな違いがあることから推測される。

【0022】

【発明の効果】以上のように、超臨界または亜臨界状態反応溶媒として有機溶媒の1種または2種以上、好ましくはアルコール、更に好ましくはメタノールを溶媒として用いて、リグノセルロース系バイオマス、セルロース系バイオマス、含窒素多糖類及びたんぱく質系バイオマスからなる群から選択される1種または2種以上を「処理することにより、前記バイオマス原料由来の低分子量の有用物質を、物資の利用など(最終製品または化成品製造原料などとしての利用)を考慮しつつ、効率良く変換し得る超臨界溶媒での反応が設計でき、かつ、該反応により得られる製品組成物はそのままで燃料として利用でき、また、有用な化学製品を得るための取り扱いし易い原料が得られるという、顕著な効果がもたらされる。また、当然ながら、資源の有効利用、利用効率の観点からも極めて好ましいものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明を実施する装置の一例の概略図

【図2】 超臨界メタノール溶媒中でスギ木粉を処理して得られた組成物の高速液体クロマトグラフィー(HPLC)分析結果：(a)は得られた組成物から溶媒であるメタノールを蒸留により除去後、同量の純粋なメタノールを加えたものの分析結果。(b)は得られた組成物そのままのものの分析結果

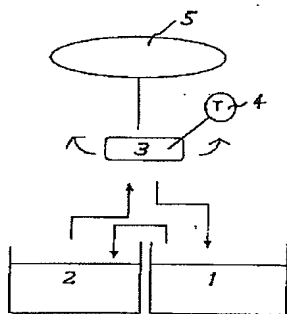
【図3】 超臨界水中でスギ材を処理して得られた組成物そのものの(b)また、水を蒸留除去後、同量の純粋な水を入れたもの(a)の高速液体クロマトグラフィー(HPLC)分析結果

【図4】 スギ木粉(約80メッシュに粉碎)、アビセル(Avicel)、コットンリントおよび溶解パルプバイオマス原料の、超臨界メタノール中での反応特性

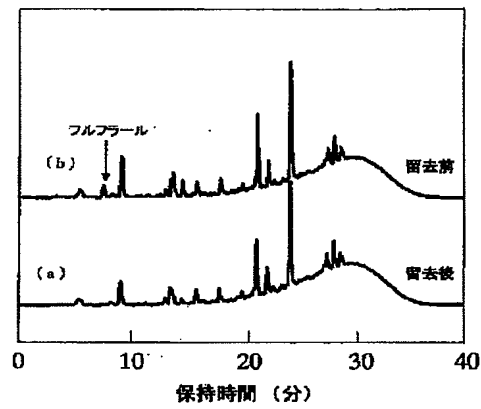
【符号の説明】

1 スズ浴槽 2 水浴槽 3 反応管
4 温度モニター 5 圧力計

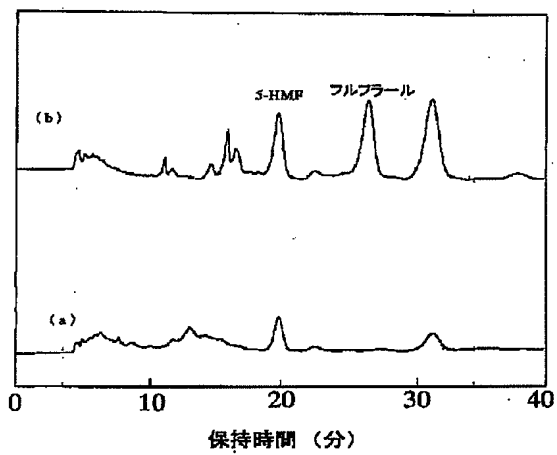
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

